28/5/18
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004256674

WPI Acc No: 1985-083552/\*198514\*

XRAM Acc No: C85-036333 XRPX Acc No: N85-062434

Colour image forming method - using 1H-pyrazolo (1,5-b)tetrazole as

magenta coupler

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF) Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 60033552 A 19850220 JP 83142801 A 19830804 198514 B JP 91065529 B 19911014 JP 83142801 A 19830804 199145

Priority Applications (No Type Date): JP 83142801 A 19830804 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes JP 60033552 A 24

Abstract (Basic): JP 60033552 A

Method comprises reacting 1H-pyrazolo(1,5-d) -tetrazole of formula (I), which functions as magneta coupler, with oxidn. product of aromatic prim. amine developer, the aromatic primary amine developer being oxidised by silver halide: (X is H or gp, capable of being eliminated by coupling, and R1 is H or substit. gp., or (I) may form dimer or other polymerised cpd. through R1 or X).

R1 include halogen, alkyl, aryl, heterocyclyl, cyano, alkoxy, aryloxy, heteroxy, acyloxy, carbamoyloxy, silyloxy, sulphonyloxy, acylamino, anilino, ureido imido, sulphamoylamino, carbamoylamino, alkylthio, arylthio, heterocyclythio, alkoxycarbonylamino, aryloxycarbonylamino, sulphonamido, carbamoyl, acyl, sulfamoyl, sulphonyl, sulphinyl, alkoxycarbonyl and aryloxycarbonyl.

ADVANTAGE - (I) can produce colour images of excellent colour reproducibility (because there is no side absorption in vicinity of 430 nm), high maximum density and excellent fastness with high colour-forming speed. (I) can be produced with ease.

Title Terms: COLOUR; IMAGE; FORMING; METHOD; PYRAZOLO; TETRAZOLE; MAGENTA;

COUPLE

Derwent Class: E23; G06; P83

International Patent Class (Additional): C07D-487/04; C07D-519/00;

G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭60-33552

**卵発明の名称** カラー画像形成方法

②特 願 昭58-142801 ②出 願 昭58(1983)8月4日

南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 俊 雄 岸 ⑫発 明 Ш 者 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 忠 久· 者 佐 藤 砂発 明 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 信 生 明 者 古 韽 四発

の出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地

会社

#### 明細書

- 1 発明の名称 カラー画像形成方法
- 2 特許請求の範囲

下配一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一般アミン現像主薬の酸化生成物と反応させる ことを特徴とするハロゲン化銀を使用するカラー 画像形成方法。

但し、Xは水素原子またはカップリング離脱萎を表わし、R1は水素原子、または置換蓋を表わす。また、R1またはXで3量体以上の多量体を形成してもよい。

#### 1 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応 して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法 に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラーである!Hーピラゾロ〔!,sー d 〕ーテトラ ゾールを使用する画像形成法に関する。

第光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族/級アミン系カラー現像主楽とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フエノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのりち、マゼンタ色画像を形成するため にはよーピラゾロン、シアノアセトフェノン、イ ンダソロシ、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラ ゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マセンタ色画像形成カプラーとして広く 実用に供され、研究が進められていたのはほとん どよーピラゾロン類であつた。よーピラゾロン系 カプラーから形成される色素は熱、光に対する堅 中性に受れているが、4 J O n m付近に黄色成分 を有する不製製収が存在していて色にどりの原因 となつている当が知られていた。

-- 2 --

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成 骨核として英国特許 / 0 4 7 . 6 / 2 号に記載さ れるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許 3 7 7 0 . 4 4 7 号に配載されるインダゾロン骨 核、また米国特許 3 . 7 2 5 . 0 6 7 号に配載さ れるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保護コロイト中に分散されたかたちで、ハロゲン化鍛乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、 メービラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である 4 3 0 n m付近の 関吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色歯像カプラーを種々探索した結果、短波長舗に副吸収を示めさなく、色像の 堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。 したがつて本発

- 3 -

を形成してもよい。・

本発明のカラー函像形成方法において好ましい のは一般式( I ) であらわされるカプラーを含む ハロゲン化繊感光材料を利用する場合である。

一般式(I)において多量体とは1分子中に2 つ以上の一般式(I)であらわされる基を有しているものを意味し、ビス体やポリマーカプラーもとの中に含まれる。ことでポリマーカプラーは一般式(I)であらわされる部分を有する単量体(好ましくはビニル基を有するもの、以下ビニル単量体という)のみからなるホモポリマーでもよいし、芳香族一級アミン現像楽の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体とともにコポリマーを作つてもよい。

ポリマーカプラーの分子量は 5 0 0 0 以上が適当であり、 / 0 0 0 0 以上ならなお好ましく、 4 5 0 0 0 以上であれば特に好ましい。

本希明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。 感光材料への添加量はハログン化銀ノモル当り 2×10<sup>-8</sup>

明の目的は、色冉坦上後れ、発色速度、 炭大発色 健慢に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性 位に離脱基を導入することによつて、いわゆる 2 当 は化でき、使用盟臣も削減できる新規をマセン タ色 画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマセンタ色 画像形成法を提供することにある。

前記の目的は、

下配一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現像主業の酸化生成物と反応させる ことを特徴とするハロゲン化銀を使用するカラー 価像形成方法により達成された。

但し、式中、X は水素原子またはカップリング 離脱基を表わし、R 1 は水素原子または置換器を 表わす。またR 1 またはXで2量体以上の多量体

- 4 -

モル〜s×10<sup>-1</sup> モル、好ましくは1×10<sup>-2</sup> 〜s×10<sup>-1</sup> モルであり、多量体の場合には発色部分が上記の量だけ入るようにポリマーカブラーの添加量を調節すればよく、発色現像薬に添加して用いるときは浴1000cc当り、0.00/~0.0s モルが適当である。

一般式(I)において好ましくは、R1は水米 原子、ハロゲン原子、アルキル菇、アリール基、 ヘテロ 壊揺、シアノ茲、アルコキシ基、アリール オキシ病、ヘテロ環オキシ語、アシルオキシ菇、 カルバモイルオキシ店、シリルオキシ菇、スルホ ニルオキシ店、アシルアミノ苺、アニリノ苺、ウ レイド病、イミド浜、スルフアモイルアミノ苺、 カルバモイルアミノ店、アルキルチオ苺、アリー ルチオ塔、ヘテロ環チオ苺、アルコキシカルボニ スルホンアミド苺、カルバモイル苺、アシル苺、 スルスアモイル苺、スルホニル苺、スルフイニル 店、アルコキシカルボニルボ、アリールオキシカ ルボニル族、を扱わし、Xは水栽原子、ハロゲン原子、カルボキシ族、または酸素原子、 選業原子 もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素 と結合する基でカップリング離脱する基を扱わ

1 . . .

R<sub>1</sub> またはXが2価の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式(I)で装わされる部分がビニル単 は体の中にあるときは、 R1 は単なる紹合または 連結基をあらわし、とれを介して一般式(I)で 表わされる部分はビニル基に結合する。

**アミルフエノキシ)ブチルアミド基、 ェー( ヨー** 1-ブチルー4-ビドロキンフェノキシ)ブチル アミド基、αー(4ー(4ーヒドロキシフエニル スルホニル)フエノキシ】デカンアミド店、等)、 アニリノ英(例えばフエニルアミノ茶、ユークロ ロアニリノ基、ユークロローまーテトラデカンア ミドアニリノ族、ユークロローミードデシルオキ シカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ 拡、 ユークロロー s ー { α ー ( 3 ー t ープチルー 4ーヒドロキシフエノキシ)ドデカンアミドーア ニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フエニル ウレイド馬、メチルウレイド砦、N,Nのジプチ ルウレイド港、等)、イミド茜(胸えば、Nース クシンイミド族、ヨーベンジルヒダントイニル兹、 4ー(ユーエチルヘキサノイルアミノ.)フタルイ ミド浩、等)、スルフアモイルアミノ픔(例えば、 N,Nージプロピルスルフアモイルアミノ法、N ーメチルーNーデシルスルフアモイルアミノ羔、 等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、 オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、ユーフエ

ルフエニル法、ユ,チージーも一丁ミルフエニル 居、4ーテトラデカンアミドフエニル病、等)、 ヘテロ煤基(例えば、ユーフリル画、ユーチエニ ル島、ユービリミジニル基、ユーベンゾチアゾリ ル蕪、等)、シアノ藍、アルコキシ蕪(例えばメ トキシ紙、エトキシ紙、ユーメトキシエトキシ甚、 **ユードデシルオキシエトキシ茜、ユーメタンスル** ホニルエトキシ岳、等)、アリールオキシ海(例 えば、フエノキシ此、コーメチルフエノキシ基、 · 4-t-ブチルフエノキシ出、等)、ヘテロ環オ キシ藍(例えば、ユーベンズイミダゾリルオキシ 考、等)、アシルオキシ蓋(例えば、アセトキシ **高、ヘキサデカノイルオキシ基、等)、カルパモ** イルオキシ些(例えば、Nーフエニルカルパモイ ルオキシ基、Nーエチルカルパモイルオキシ基、 等)、シリルオキシ藍(例えば、トリメチルシリ ルオキシ基、等)、スルホニルオキシ蒸(例えば、 ドデシルスルホニルオキシ基、等)、アシルアミ ノ盛(例えば、アセトアミド島、ベンズアミドム、 テトラデカンアミド基、α-(2,4-ジーL-

- 8 -

ノキシエチルチオ共、3一フエノキシプロピルチ オ塔、3一(4ーセーブチルフエノキシ)プロピ ルチオ弟、等)、アリールチオ恙(例えば、フエ ニルチオ基、ユープトキシーよーも一オクチルフ エニルチオ高、ヨーペンタデシルフエニルチオ蓝、 ユーカルポキシフエニルチオ羔、 4ーテトラデカ ンアミドフエニルチオ萬、等)、ヘテロ境チオ基 (例えば、ユーペンゾチアゾリルチオ基、等)、 アルコキシカルボニルアミノ盐(例えば、メトキ シカルボニルアミノ岳、テトラデシルオキシカル ポニルアミノ芸、等)、アリールオキシカルポニ ルアミノ岳(例えば、フエノキシカルボニルアミ ノ茶、a.4ージーtextープチルフエノキシ カルボニルアミノ族、等)、スルホンアミド族 (例えば、メタンスルホンアミド艦、ヘキサデカ ンスルホンアミド基、ペンセンスルホンアミド基、 pートルエンスルホンアミド起、オクタデカンス ルホンアミド岳、ユーメチルオキシーエーモーブ チルベンセンスルホンアミド萬、等)、カルバモ イル基(例えば、Nーエチルカルパモイル基、N。 N ージプチルカルペモイル基、N ー(コードデシ ルオキシエチル)カルペモイル茜、Nーメチルー Nードデシルカルパモイル基、Nー(ヨー(2. 4ージー tertーアミルフエノキシ)プロピル) カルパモイル茜、等)、アシル基(例えば、アセ チル茜、(2.4 ージー tertーアミルフエノキ シ)アセチル苗、ペンゾイル苗、等)、スルフア モイル茜(例えば、Nーエチルスルフ丁モイル茜、 N , N — ジプロピルスルフアモイル基、N — ( 2 ードデシルオキシエチル)スルフアモイル基、N ーエチルーNードデシルスルフアモイル基、N. Nージエチルスルフアモイル基、等)、スルホニ ル茜(例えば、メタンスルホニル茜、オクタンス ルホニル盖、ペンゼンスルホニル盖、トルエンス ルホニル茜、等)、スルフイニル茜(例えば、オ クタンスルフイニル甚、ドデシルスルフイニル甚、 フエニルスルフイニル苗、等)、アルコキシカル ポニル基(例えば、メトキシカルポニル基、プチ ルオキシカルボニル苗、ドデシルカルボニル菌、 オクタデシルカルポニル茜、等)、アリールオキ

· ォウタンスルホンアジード 苗、- p - - シア ノフエニル ウレイド歩、N,N-ジエチルスルフアモノイル アミノ 盐、1ーピペリジル基、5.5ージメチル \_ 』、4 — ジォキソー3ーオキサゾリジニル嵩、 ノーベンジルーエトキシー3ーヒダントイニル基、 2 N - 1 . 1 - ジオキソー3 ( 2 H ) - オキソー 1.2ーペンソイソチアゾリル海、 2ーオキソー 1.ユージヒドローノーピリジニル茶、イミダゾ りん故、ピラゾリん故、3.5ージエチルー1. 2.4ートリアゾールーノーイル、よーまたは6 ープロモーベンソトリアソールーノーイル、ナー メチルー1.2.3.4ートリアゾールー/ーイ ル基、ペンメイミダゾリル基、3ーペンジルー! ーヒダントイニル袪、ノーベンジルーターヘキサ デシルオキシー3ーヒダントイニル族、3一メチ ルーノーテトラゾリル基、4ーメトキシフエニル

3.4.ょ.6-ペンタフルオロベンスアミド茲、

シカルポニル菇(例えば、フエニルオキシカルポ ニルボ、3ーペンタデシルオキシーカルボニル芸、 将)を表わし、Xは水煮原子、ハロゲン原子(例 えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カ ルボキシ病、または酸素原子で連結する素(例え は、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベン ソイルオキシ若、2,4-ジクロロベンソイルオ キシ端、エトキシオキザロイルオキシ燕、ビルビ ニルオキシ羔、シンナモイルオキシ羔、フエノキ シ黒、4ーシアノフエノキシル芸、4ーメタンス ルホンアミドフエノキシ基、チーメタンスルホニ ルフエノキシ基、αーナフトキシ基、βーペンタ デシルフエノキシ嵩、ペンジルオキシカルボニル オキシ嵩、エトキシ嵩、ユーシアノエトキシ蓋、 ベンジルオキシ茜、2ーフエオチルオキシ基、2 ーフエノキシエトキシ基、よーフエニルテトラゾ リルオキシ基、ユーペンソチアゾリルオキシ基、 停)、鹽業原子で連結する菌(例えば、ペンゼン スルホンアミド藍、N-エチルトルエンスルホン アミド苺、ペプタフルオロブタンアミド苺、4,

-/2-

R1またはXがよ価の基となつてビス体を形成する場合、このよ価の基をさらに詳しく述べれば、R1は散換または無量後のアルギレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、/・/の一デシレン基、
- CH2CH2-O-CH2CH2-、等)、量換または無量後のフェニレン基(例えば、/・4
-フェニレン基、/・3-フェニレン基、

アンあ、4ーピパロイルアミノフエニルアン基、 2ーヒドロキシー4ープロパノイルフエニルアン

- S - R<sub>2</sub> - S - 病(R<sub>2</sub>口置換または無道後の アルキレン萬を扱わし、例えば、 - S - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - S - 、

ーNHCO一、一CONH一、一O一、一OCO-およびアラルキレン器(例えば

等から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。 好ましい連結器としては以下のものがある。

-NHCO-, -CH2CH2-,

は前記/価の基を適当なところで 3 価の当にした ものを扱わす。

一般式( I ) であらわされるものがピニル単量体の中にある場合の R 1 であらわされる連結基は、アルキレン基( 懺換または無懂換のアルキレン基で、例えば、メチレン番、エチレン基、 / . / 0 ーデシレン基、一CH 2 CH 2 OCH 2 CH 2 ー、等)、フエニレン基(置換または無置換のフエニレン基で、例えば、 / . . 4 ーフエニレン基、 / . . 3 ーフエニレン基、

- 16-

-CONH-CH2CH2NHCO-

-CH2CH2O-CH2CH2-NHCO,

なおビニル単量体の中のビニル基は一般式(I) であらわされるもの以外に置換据をとつてもよく、 好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭 素数1~4個の低級アルキル基(例えばメチル基、 エチルボ)を扱わす。

芳香族一級アミン現像楽の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単盤体としてはアクリル酸、αークロロアクリル酸、αーアルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)およびこれらのアクリル酸領から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、 n ープチルア

クリルアミド、 ヒープチルアクリルアミド、ジア セトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メ チルアクリレート、エチルアクリレート、 n ープ ロピルアクリレート、 n -- プチルアクリレート、 1ープチルアクリレート、180ープチルアクリ レート、ユーエチルヘキシルアクリレート、 n ー オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、 メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 nープチルメタクリレートおよび Bーヒドロキシ メタクリレート )、メチレンジビスアクリルアミ ド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、 ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、 アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族 ビニル化合物(例えばステレンおよびその誘導体、 ビニルトルエン、 ジビニルベンゼン、ビニルアセ トフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、 シトラコン酸、クロトン酸、ピニリデンクロライ ド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチ ルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マ レイン酸エステル、Nービニルー 3ーピロリドン、

はない。

(3)

Nービニルビリジン、およびューおよびキービニルビリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン(係不飽和単量体は 2 個以上を一緒に使用することもできる。例えば n ーブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単様体カプラーと共重合させるための非 発色性エチレン様不認和単量体は形成される共重 合体の物理的性質をよび/または化学的性質例えば ば溶解版、写真コロイト組成物の結合剤例えばゼ ラチンとの相容性、その可撓性、熱安定性等が好 影響を受けるように選択することができる。

本蛙明に用いられるポリマーカプラーは水町管 作のものでも、水不溶性のものでもよいが、その 中でも特にポリマーカプラーラケックスが好まし い。

本希明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具 体例を示すが、これらによつて限定されるもので - 20-

-- -

(4)

(5)

(6)

$$\begin{array}{c} 0.0 \\ 0.1 \\ 0.0 \\$$

- - - 313-

- 26-

06)

08)

07)

09

(21)

ខិ

ន

(b) 
$$C_{6H_{13}}$$
 (c)  $C_{6H_{13}}$  (c)  $C_{6H_$ 

69
$$HO - SO_{2} - C_{11}CONH - C_{12})_{2} H$$

$$SO_{2} - C_{11}CONH - C_{12})_{2} H$$

$$SO_{2} - C_{11}CONH - C_{12})_{3} H$$

$$C_{15H31} (CH_{2})_{3} O - C_{12})_{3} O - C_{12}$$

HO
$$CH_3$$

$$CH_4$$

$$CH_3$$

$$CH_4$$

$$CH_4$$

$$CH_5$$

$$CH_5$$

$$CH_5$$

(1)C<sub>5</sub>H<sub>1</sub> 1 
$$C_{5}H_{1}$$
 1  $C_{5}H_{1}$  1(1)

- 3 / -

- 32-

8

 $C_{17H35} \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} C_{H20} \xrightarrow{C} C_{8H17}$   $C_{17H35} \xrightarrow{N} C_{H20} \xrightarrow{C} C_{8H17}$ 

 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 = \text{C-CNH} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{CH}_2 = \text{C-CNH} \\ \end{array}$ 

本発明のカプラーは一般的に下記の方法で合成 することができる。

以下はポリマーカブラー用単量体として好ましい例である。

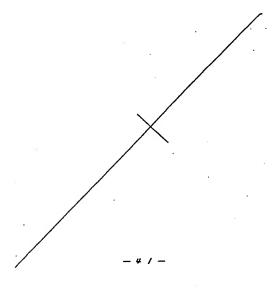
① 骨核の合成

$$\begin{array}{c} \text{NH 2} \\ \text{I} \\ \text{R 2-C=CH-CN} \end{array} \xrightarrow{\text{NH}_2 \text{NI}_2 \cdot \text{H}_2 \text{O}} \xrightarrow{\text{N}} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NI}_2 \end{array}$$

#### イルアミノ茜、を袋わす。)

上記反応のうち基本骨核の合成については、Angew.Chem.Int.Ed.Eng.2/ 698 (1982年)、Chem.Ber.,89 215 の(1916年)を参考にして合成する事ができる。 健機器の合成については、公知の方法で合成することができる。

#### (2) ポリマーカプラーの一般的合成法



( R3 はアルキル素、アリール病を安わし、R4、R5 は水器原子、アルキル基、アリール素、ヘテロ境器を設わす。)

(R6は水米原子、ハロゲン原子、ヒドロキ ン基、アンルアミノ萬、スルホンアミド基、 ウレイド基、イミド基、スルフアモイル基、 アルコキシカルボニルアミノ基、カルバモ

ポリマーカプラーの合成法については否被重合 および乳化重合があるが、まず溶液重合について は米国特許3,451,820号、特開昭58-28745号に記載の方法で合成でき、一般式I であらわされる部分を含む単位体カブラーと非発 色性エチレン様単量体(例えばアクリル酸、α-クロロアクリル酸、メタアクリル酸のようなアル アクリル酸またはそのアクリル酸から誘導される エステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、 nープチルアクリルアミド、nープチルメタアク リレート、メチルメタアクリレート、エチルメタ アクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有 機裕似(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、 等)に将解すたは混合し、選当な温度(30~1 00°位)で重合開始(物理的作用として、紫外 級、髙エネルギー輻射等によるか化学的作用とし てパーサルフェート、避酸化水果、ペンソイルパ ーオキシド、アソビスアルキロニトリル等の開始 剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)す るととができる。重合反応終了後、有機溶媒への

押出、機能、あるいは水への住加によつて道合体を単離するととができる。また乳化面合法については米国特許3,370,952号に配収の方法で合成するととができる。

## ③ カップリング離脱基の一般的な導入法

#### (1) 散素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カブラー、/Hーピラゾロ(/,sーd)ーテトラゾール型カブラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを酸性低の存在下で加水分解しケトン体をPdー炭素を触媒とする水素がリウトン体をPdー炭素を性水素化ホウオーピランローによる遺元で、7ーヒドロキシー/Hーピランローはよる遺元で、7ーヒドロキシー/のよりが出来る。とれを各種したカブラーが会はできる。(米国特許3,926,63/号参照)

#### (2) 密紧原子を連結する方法

窒米原子を連結する方法には大きく分けて3つ

- 43-

ク位にフェノキシ※を有する化合物もこの方法で 合成することができる。

第3の方法は、6×または10×電子系芳香族 22 ペテロ環を7位に導入する場合に有効な方法 で、特公昭より-36577号に記載されている ように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体 に対して2倍モル以上の6×または10×電子系 芳香族選集ペテロ環を添加しよ0°~150°C で無器媒加熱するか、またはジメチルホルムアル デヒド、スルホランまたはペキサメチルホスホト リアミド等非プロトン性極性器媒中、30°~1 よ0°で加熱することによつて7位に窒素原子で 連結した芳香族翌米ペテロ環基を導入することが できる。

#### (3) イオウ原子を連結する方法

方香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基 が1位に催換したカプラーは米国特許 3 , 2 2 7 . 3 3 4 号に配収の方法、すなわちアリールメルカ ブタン、ヘテロ環メルカブタンおよびその対応す るジスルフィドをハロゲン化炭化水栗系裕族に裕 の方法がある。第1の方法は、米国特許3.41 9,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、 されを適当な方法で型元(例えば、Pdー炭米等 を触媒とする水米添加法、塩化第一スズ等を使用 した化学還元法)し、フーアミノー!Hーピラゾロ(1.5-d)テトラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067 号に記載の方向、すなわち;適当なハロゲン化剤、例えば、垣化スルフリル、塩業ガス、臭業、Nークロロコハク酸イミド、Nープロモコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特公昭36-451を通当た場所は、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に登案原子で連結した化合物のうち、とができる。酸業原子で連結した化合物のうち、

- 4 4 -

解し、塩素または塩化スルフリルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量・1円-ピラソロ(ノ・sーd)ーテトラゾール系カプラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を7位に導入する方法としてする方法とのメルカプト基にハライドを作用させる方法とSー(アルキルチオ)イソチオ尿果塩酸塩(または具葉塩酸)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

#### 合成例 1

/ H - 4 - メチルピラゾロ ( / , s - d ) テト ラゾール ( 例示カプラー(II ) の合成

a) 中間体! 3ーアミノーメーメチルピラゾー ルの合成

3-アミノクロト/ニトリル(市販品、ALdrich カタログ)!8. 68と80多ね水ヒドラジーノ 21. 68を300配のエタノール中で!2時間 加熱遠流した。室盛に戻した後盤圧磯稲し、続い

- 4 6 -

て被圧蒸留(1/7°C/0.4mH9)して3 ーアミノ- メーメチルピラソール/7.79を後 黄色の液体として得た。

b) カプラー(1)の合成 6ーメチルピラゾロ (1、 s-d) テトラゾールの 合成

3ーTミノーメチルピラソールの、タフタ(10mmol)を水10 配と設版限よいの設度符でに対かした。これに、地値限ナトリウムの、699(10mmol)の水裕被(10ml)をの~5°Cで満下し、さらに30分間そのきまの温度でからはんした。この裕を、地域設ナトリウム109と水酸化ナトリウムの・49を冷水40mlに過過された改塩度10mを加えて、蒸気浴上で30分間加料した(~80°C)。波圧凝縮した。残液を1mmにである。でで)。波圧凝縮した。残液を1mmにである。水液を10mmol)の水が液(10ml)を0~より9(10mmol)の水が液(10ml)を0~よっにでした。そのままの温度で1時間かくは

- 47-

を2. 49得た。

以下の骨核合成は、合成例1と同様に行をい/H - 6 ーヘブタデシルピラゾロ (1,5 ー d)テト ラゾールを得ることが出来た。

/ H‐ 6‐ヘナタデシルピラゾロ (/, 5‐ d) テトラゾール/. 7s9をs0g の塩化メチレンーテトラヒドロフラン (/:/、容積) に沿岸して、700町のN‐ クロロスクシンイミドを添加した。室温で2時間撹拌した後、さらにs0g しいよチレンを添加し、飽和重そり水、水で洗浄し、塩化メチレン層を濃縮し、無色の粉末を/. 839得た。

元素分析

理論値 H(9.50%)、C(62.88%)、N(18.34%) 実験値 H(9.56%)、C(62.86%)、N(18.33%) 本発明に用いられるマセンタカブラーから形成 されるマセンタ色面像は下記一般式で扱わされる 色像安定化剤と併用することによつて耐光堅半性 が向上する。 心してのち、中和した。この水溶液に20dの酢酸エチルを加え、よく抽出し、酢酸エサル層を分液し、無水低酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を放旺除去し、幾質物をシリカゲルカラムクロマト(溶凝液:CHC3:メタノール=10:1)で
精製し、無色粉末状のカナラー(1)を0.539得た。

#### 元紧分析

理論値 H(4.09%)、C(39.02%)、N(56.89%)

突駁値 H(4.11%)、C(39.01%)、N(56.83%)

合区例 2

/ 11-7-クロロー 6-ヘブタデンルピラゾロ [/, s-d] テトラゾール(例示カブラー(32) の合政

3ーオキソエイコサノニトリル3. / 9 (ステアロイルクロリドとナトリウムシアノメチリドより合成; J. Org Chem 25 736(1960年) 診照)と80 5 抱水ヒドラジン1. 29 を/ salのエタノール中で合成例! と叫様に加熱還流し、3-アミノー5-ヘブタデシルピラゾール

- 48 -

これらの化合物は、米箇等許3,935.0/6号、问3,982,944号、问4,254、 216号明湘塔、特開昭55-21,004号、 同54-145.530号明湘塔、英国特許公司 2.077.455号、问2,062,8888号、明湘客、米国特許3,764,337号、同3,764,627号、同3,573,050号明湘谐、特開昭52-15 225号、问53-20327号、同3,573,050号明湘谐、特開昭52-15 7,729号、问55-6321号明湘谐、次四 特許1,347,556号、英国特許公司2,0 66,975号明湘谐、特公昭54-12,33 7号、问48-31,625号明湘谐、米国特许 3,700,455号明和谐化紀載された化合物 をも含む。

. - 5 / -

応の生成物が燥色であつて現像抑制剤を放出する 燥星色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

これらのカプラーの他にカツナリング反応の生成物が無色であるような無量色カプラー、 カツブリング反応により赤外吸収を有する色素を生成する赤外カプラー、 カツブリング反応により 県色色像を与える黒発色カプラー等を含んでもよい。

またこれらの他、粒状性、色再現性等の写真性能の改良を目的に特別昭 5 フーノノノ 5 3 6 号、 同 5 フーノノノ 5 3 7 号に示されるよう 左カップリング成分を聴脱するカブラー や特別昭 5 フーノ 3 8 6 3 6 号に示されるよう 左発色現像主楽酸化体と酸化環元反応し得る 基を離脱する カブラー等 を使用することができる。

本発明のカプラーをハログン化鉄乳剤筋に導入するには公知の方法でとえば米園特許 2 . 3 2 2 . 0 2 7 号に記載の方法をどが用いられる。 たとえばフタール酸アルキルエステル (ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、 リン酸エステル (ジフエニルフォスフエート、トリフエニル

ンクによつて発色しりる化合 物を含んでもよい。 例えば、マセンタカナラーとして、よーピラゾロ ンカナラー、ピラゾロベンツ イミダゾールカブラ . 、シアノアセチルクマロン カブラー、開鎖アシ ルアセトニトリルカブラー等があり、イエローカ プラーとして、アシルアセト アミドカブラー (例 えばペンソイルアセトアニリ ド類、ピパロイルア セトアニリド類)、等があり、シアンカプラーと して、ナフトールカブラー、 およびフェノールカ **プラー、等がある。とれらのカブラーは分子中に** パラスト基とよばれる疎水基を有するか、ポリマ - 状で非拡散のものが望ましい。カブラーは鍵ィ オンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらで もよい。また英国特許2,083,640Aに示 されるような現像により選胺な拡散性を有する色 異を生成するカブラーであつてもよい。また色補 正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像 にとも左つて現像抑制剤を放出するカプラー(い わゆるDIRカブラー)であつてもよい。

. またDIRカナラー以外にも、カツナリング反

フォスフエート、トリクレジルフオスフエート、 ジオクチルプチルフオスフエート)、クエン酸エ ステル(たとえばアセチルクエン酸トリプチル)、 安息脊酸エステル(たとえば安息香酸オクチル)、 アルキルアミドしたとえは ジエチルラウリルアミ と)、脂肪酸エステル類(たとえばジブトキシエ チルサクシネート、ジオクチルアゼレート)、ト リメシン酸エステル鎖(たとえばトリメシン酸ト リプチル)など、または沸点約30°C乃至13 o ° C の有機将媒、たとえば酢酸エチル、酢酸ブ チルのどとき低級アルキルアセテート、フロピオ ンはエチル、1級プチルアルコール、メチルイソ ブチルケトン、βーエトキシエチルアセテート、 メチルセロソルブアセテート等に裕解したのち、 親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機 辞媒と低沸点有機器媒とを混合して用いてもよい。

また特公昭よりー39853号、特開昭51-59943号に記収されている重合物による分散 法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルフォン酸のごとき

- 5 4 -

ミドエチルアニリン、 4 - アミノー 3 - メチルー N - エチルー N - β - メトキシエチルアニリンな と)を用いることができる。

この他し、F・A・Mason 若 Photographic Processing Chemistry(Focal Press 刊、1966年)のP226~229、米国特許2、193、015号、阿2、592、364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の死硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH 緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むととができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、とドロキシルアミンの如き保信剤、ペンジルアルコール、ジェチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール。四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カブラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニルーヨーピラゾリド

る。エチレンジアミン四酢酸鉄(II)錯塩は独立 の現白版においても、一浴製白足潜液においても 有用である。

- 59-

本発明に用いられるハログン化級乳剤は、通常水溶性銀塩(例えば硝酸銀)溶液と水溶性ハログン塩(例えば臭化カリウム)溶液とをゼラチンの如き水溶性協分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハログン化裂としては、塩化塩臭化銀、のに、温合ハログン化銀、例えば塩臭化銀、次の口がン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球化の粒子の場合は、粒子を粒子の場合は、旋長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で設すしい。4 4以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれてもよい。

とれらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八 面体、その進合晶形等どれでもよい。

また平板状、特に直径/厚みがよ以上、特に 8 以上の粒子が粒子の全投影面積のよの多以上を占 ンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,083,723号に配畝のポリカルボン酸系ギレート剤、西独公開(()LS)2,622,950号に配戦の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現態後の写真乳剤層は通常課白処理される。 **涼白処理は、定滑処理と同時に行われてもよいし、** 個別に行われてもよい。誤白剤としては、例えば 鉄(耳)、コパルト(Ⅱ)、クロム(Ⅳ)、網 (Ⅱ)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン 類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フ エリシアン化物、重クロム健塩、鉄(皿)または コバルト(川)の有機錯塩、例えばエチレンジア ミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、ノ,ヨージアミ ノーコープロパノール四作酸などのアミノポリカ ルポン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸 **たどの有機酸の錯填;過硫酸塩、過マンガン酸塩;** ニトロソフエノールなどを用いることができる。 とれらのうちフエリシアン化カリ、エチレンジア ミン四酢酸鉄(狙)ナトリウム及びエテレンジア ミン四酢般飲(皿)アンモニウムは特に有用であ

めている乳剤と併用することもできる。

- 60 -

又、別々に形成した1種以上のハロゲン化銀写 真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化鍛粒 子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、 また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、 英国特許635,841号、米国特許3,622, 3 / 8 号に配収されているようた、いわゆるコン パージョン型のものであつてもよい。又、潜像を 主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形 成する内部前便型のもののいずれでもよい。これ らの写真乳剤はMees(ミース)者、"The Theory of Photographic Process" (ザ・セオリー・オブ・ホトグラフィック・ブロ セス)、MacMillan 社刊: P. Grafkides (ピー・グラフキデ) 法、"Chimie Photographique" (シミー・ホトグラフィ ーク)、Paul Montel社刊(ノタよ7年)等 の収載にも記載され、一般に認められている。 P. Glafkides 举Chimie et Physique Photographique(Paul Montel社刊、

1967年)、G.F. Duffin 巻
Photographic Emulsion Chemistry
(The Focal Press 刊、1966年)、V.
L. Zelikman et al \*\* Making and
Coating Photographic Emulsion
(The Focal Press 刊、1964年)など
に配設された方法を用いて調整することができる。
即 ち 、 放性法、中性法、アンモニア法等のいず
れでもよく、又可俗性銀塩と可溶性ハロゲン塩を
反応させる形式としては、片側混合法、同時混合
法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を鍵イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆ル合法)を用いることもできる。 同時組合法の一つの形式としてハロゲン化鉄の生成される被相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジエット法を用いることもできる。

との方法によると、結晶形が規則的で粒子サイ メが均一に近いハロゲン化製乳剤が待られる。 別々に形成した 2 種以上のハロゲン化銀乳剤を

- 63-

ためには、前記Glafkides またはZelikman らの落容あるいはH.Frieser編 "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" (Akademische Verlagsgesellschaft, / 968) に記載の方法を用いることができる。

#### 吳施例 1

 **進合して用いてもよい。** 

ハロゲン化銀粒子形成义は物理熱成の過程において、カドミウム塩、中鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリシウム塩又はその鉛塩、ロジウム塩又はその鉛塩、鉄塩又は鉄鉛塩などを、共存させてもよい。

乳剤は比酸形成後あるいば物理熱成後に、流常 可溶性塩類を除去されるが、そのための手段とし ては古くから知られたセラチンをグル化させて行 タヌーデル水洗法を用いてもよく、また多価アニ オンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、 アニオン性外面活性剤、アニオン性ポリマー(例 えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはセラチン が選ば、例えば脂肪族アシル化セラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチン、 チンなど)を利用した沈降法(フロキュレーションを用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省 略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増展を行わない、いわゆる未後熱(Primitive)乳剤を用いることもできるが、池常は化学増展される。化学増展の

- 6 4 -

八風で!時間良く撹拌した後よりadの酢酸エチルと30 adの水を加え抽出操作を行なつた。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残液をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なつた。本発明カブラー(1)から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは、重クロロホルム(COCL3)中、以下の通りである。

#(ppm) #. 73 (d, /H, J=/0Hz),
6. 50-6. #0 (m, 2H),
4. /5 (br, /H), 3. 243. 75 (m, 6H), 2. 95 (s,
3H), 2. 48 (s, 3H), 2.
4/(s, 3H), 0. #/(br,
3H)

アンダーラインで示される3つのメチル基の吸収は下配構造式Bを消足する。この色架は oll状

-65-

で結晶しなかつた。

- 67-

強布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤:ユーヒドロギシー4、6ージクロロー s ートリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に途布した。さらにこの層の上に保護剤としてセラチン途布液を途布し(セラチン!タノm²) を繰し、フィルムAとした。

一方、本発明のカブラー(3)を7. 19、便用し、 上記フイルムAと回じようにしてそれぞれフイル ムBを作成した。

回機にして本発明のカプラー53を8・18使用 し、緑感性塩臭化銀乳剤2008を用いた以外は 上記フィルムAと同じようにしてフィルム C を作 マゼンタ色素Bと比較カブラーAから形成されたマゼンタ色素の能像エチル中の可視吸収スペクトルを第1図に示す。両省の吸収スペクトルの敏高機度を1.0に規格化して比較した。

図 / からわかるように本発明のカプラーから得られる色紫は、比較カプラ A から形成される色紫に比較し、 A max の位置は長波長側にシフトしているが、 400~430 m付近の関吸収がなく、長波長側の裾がシャーブに切れており、カラー写真底光材料に使用した場合に色再現上有利であることがわかる。

#### 吳施例 2

下記に示す比較カプラーC、/39にトリオクチルホスフェート/5配、酢酸エチル/5配を加えて溶解し、この溶液をジーBeeープチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む/0ダゼラチン水溶液/009に加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩臭化餓乳剤(Br45モル多、CU55モルダ)3009(餅/3.59含有)と混合し、

- 68 -

成した。

上記フイルムA~Cを販光計で1000ルック ス1秒で観光し、次の処理液で処理した。

### 現像液 .

•	
ベンジルアルコール	/ 5 al
ジエチレントリアミン3酢酸	5 9
K B r	0.49
N a 2 S () 3	· 5 9
N a 2 C O 3	. 309
ヒドロキシアミン催慢塩	29
· チーアミノー3ーメチルーNー	•
エチルーNーβー(メタンス	
ルホンフミド)エチルアニリ	
23/2H2SO4H2O	4.59
水で 1000mlにする	p H / 0 . /
<b>崇白定</b> 療液	•
チオ硫酸アンモニウム	
(70 w t #)	. 150 ml
N a 2 S O 3	· s 9
Na (Fe'(EDTA))	408

-70-

- 69-

49

水で 1000mにする

p Hi 6.8

処理工程

1. bt.

日 日

現像液 .

33

3分30秒

漂白定弈被

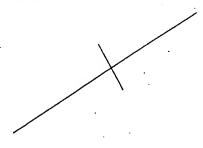
33 °

1分30秒

水 洗

28~35°3分

処理した後の色業保護度をマクベス数度計ステータスAAフイルターにて測定した。また色業保の分光吸収スペクトルをも測定した。色製像のフィルム上での吸収も実施例!と同様、創設収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。 発色特性について下裂に掲げる。



-71-

本希明のカプラーは、従来のサーピラゾロン型 カプラーに比べてより高い発色凝度を与え、化合物ので代表される二当量カプラーは少ない連布鍵 量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420nm付近の即吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いことを示している。

## 4. 図面の簡単な説明

**第 / 図は色業の吸収スペクトルである。** 

A…災施例1のカプラーAから生成する色楽の戦 収スペクトルである(比較例)

B…実施例 1 のカプラー(1)から生成する色素の吸収スペクトルである。 ( 本発明 )

縦軸は吸収液度(/に規格化してある)をあらわし、横輪は液長(nm)をあらわしている。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社・

町吸収(≠ 10nm にかける吸収造成 <sup>★</sup> )	0.137	0.031	0.050	
最大吸収改長	шп9 £ 5.	.5 \$ 6 n m	55 % n m	
最大選度	7.64	2.95	3.36	
€ N K AR/Cp	9	9	*	
	比較カプラー(C)	本発明のカナラー(3)	8	
ロイルム カ	¥	ø	ပ	
-72-				

米最大吸収強度を/としたとき

0.0

## 手続補正書

昭和39年//月2日

痛

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 38年 特 斯 第142801号

2. 発明の名称

カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川

神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520) 富士写真フィルム株式会社

代表者

关 茜

THE A

連絡先 〒106 東京都地区西麻市 2 丁目26番30号 富士学真フィルム株式会社 東京本学 45 野 庁 電話 (406) 2 5 3 7

59,11. 5<sub>1</sub>

と補正する。

5. 第9頁/行目の

「ブチル」を

「ブタン」

と補正する。

4. 銀り買る行目の

「フェノキシ) ブチル」を

「フェノキシ)ブタン」

と補正する。

7. 第9頁/ 2行目の

「N. Nのジブチ」を

「N, Nージブチ」

と補正する。

8. 第11頁16行目の

「ドデシル」を

「ドデカン」

と補正する。

8. 第 / / 頁 / 7 行目の

「フェニル」を

「ベンセン」

- 2 **-**

・ 神正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」 の闘かよび図面

5. 補正の内容

(1) 明制者の「発明の詳細な説明」の機の記載 を以下のように補正する。

1. 第3頁/9行目の

「監牢性の高く」を

「堅牢性が高く」

と補正する。

2 第7頁2行目の

「カルボキシ基」を

「カルボキシル盐」

と補正する。

3 第7頁/8行目の

「ヘキシル」を

「ヘキサント

と補正する。

4 第8頁/8行目の

「ドデシル」を

「ドデカン」

-/-

と補正する。

10 第1/頁19行目の

「ドデシル」を

「ドデシルオキシ」

と補正する。

- 11 第11頁20行目の

「オクタデシル」を

「オクタデシルオキシ」

と補正する。

12 第12頁2行目の

「オキシー」を

「フェノキシ」

と補正する。

13 第/2頁/0行目の

「フエノキシル基」を

「フェノキシ盐」

と納正する。

14. 第ノま頁3行目の

「スルフアモノイル」を

「スルフアモイル」

— 3 **—** 

と補正する。

16 第13頁6行目の

「ノーベンジルーエトキシ」を

「ノーペンジルーォーエトキシ」

と補正する。

16. 第 / 3 頁 / 3 行目の

「トリアソール」を

「テトラゾール」

と補正する。

17. 第14頁5行目の

「ヘキサスルホニル」を

「ヘキサンスホニル」

と補正する。

18 第14頁11行目の

「チオフエニル」を

「チエニル」

と補正する。

19. 第18 頁12~13行目の

「αーアルアクリル酸」を

「αーアルキルアクリル酸」

\_ 4 -

22 第24 質化合物側の構造式を

HO-CHCOCH 2 N-N-N

と補正する。

Г

23 第30頁化合物四の構造式を

 $\begin{array}{c|c}
 & C \\
 & C \\$ 

と補正する。

と補正する。

20. 點19頁10行目の

「メチレンジビス」を

「メチレンビス」

と初正する。

21. 第22頁化合物(4)の構造式を

$$\begin{array}{c|c} & N-N-N \\ C_{15}H_{31} & C_{2} & H \end{array}$$

と補正する。

入 24. 湖 3 2 質化合物(M)の構造物を

C 18 H 37 O N O O 6 H 13

と補正する。

26 第33頁化台物間の構造式を

と補正する。

26 第 3 6 頁化合物(SUの構造式の後に、以下を 挿入する。

35

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} - C - CH_{2}CH_{3} \\ CH_{3} - C - CH_{2}CH_{3} \\ CH_{3}CH_{2} - C - CH_{2}C - O - (CH_{2}) & N - N - N \\ CH_{3}CH_{2} - C - CH_{2}C - O - (CH_{2}) & N - N - N \\ CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} \\$$

Ġ

- 7 -

29 第38頁中段の化合物の構造式

と補正する。

30. 第39頁上段の化合物の構造式

$$\begin{bmatrix} N-N \\ R_2 & N-NH-CH_2 - CH_2 \end{bmatrix}$$

と補正する。

31. 第40 頁上段右の化合物の構造式

と補正する。

(37)

27. 第36頁の化合物(S)の番号を

[ (88) J

と補正する。

28 第37頁の化合物例およびのの番号をそれ

それ

[89] ≯ ¥ Cv [40]

と補正する。

— E -

32 第40頁下段左の化合物の構造式

と補正する。

33 第4/頁3行目の

「21 698」を

[21,698]

と補正する。

84 第4/頁4行目の

[89 255] &

[89, 255]

と緒正する。

36. 第4.2頁4行目の

「一般式Ⅰ」を

「一般式 (I)」

と補正す。

36. 第42頁7~8行目の

「アルアクリル酸」を

「αーアルキルアクリル酸」

-/0-

と補正する。

37. 第42 頃/4~/5 行目の

' 「/00°位」を

「/ o o ° C 位」

と補正する。

38 第43頁//行目の

「pd」を

[bq]

と補正する。

39. 第44 資4 行目の

· [pd]

「P.d 」

と補正する。

40 第44買/5行目の

「窒素ヘテロ」を

「含盤紮ヘテロ」

と補正する。

41 第44頁17行目の

「ザアザー

「ジアザ」

-//-

と補正する。

47. 第4 6 頁 / 7 行目の

「クロトノニトリル」を

「クロトノニトリル」

と補正する。

48. 餌 4 6 頁 / 8 行目の

「ヒドラジーノ」を

「ヒドラジン」

と補正する。

49. 第48 頁17行目の

[ J. Org Chem 25 736 ] &

[ J. Org. Chem., 25, 736 ]

と補正する。

50. 第50 頁 4 行目の

[Rial &

削除する。

51. 第5 2 頁 3 行目の

「ベンツイミダゾール」を

「ベンメイミダゾール」

と補正する。

-/3-

と補正する。

42 第45頁3~4行目の

「芳香族毀累」を

「芳香族含留累」

と補正する。

43. 第45頁8行目の

「芳香族窒素」を

「芳香族含窒累」

と補正する。

44 第4 5頁9~10行目の

「アルデヒド」を

「アミド」

と補正する。

45. 第4 よ頁!!~! 2 行目の

「ノョロ°で」を

[/ 10 ° C T]

と補正する。

46 第4 6 頁1 0 行目の

「臭素塩酸」 と

「臭素酸塩」

-/2-

52 第 5 8 頁 2 0 行目の

「メタンスルホ」を

「メタンスルホン」

と補正する。

51 期 6 / 頁 / 9 行目の

「直径/厚みが」を

「直径/厚みの比が」

と補正する。

54 第63頁7行目の

「調整」を

「調製」

と補正する。

5 年 第 6 6 頁 / 0 行 目 の

[COCLS] &

L CDC 37

と補正する。

84 祭 6 6 頁 / 2 行目の

「8 (ppm)」を

[8 (ppm)]

と補正する。

-/4-

設協を有する場合には、アルカリ性水溶液として 親水性コロイド中に導入される。

本発明の配光材料を製造するために用いられる ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化 銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれでもよい。好 ましいハロゲン化銀は灰臭化銀である。

本語明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によつて分光暗感されてよい。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増展色素の組合せは特に強色増級の目的でしばしば用いられる。増級色素とともに、それ自身分光増展作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増級を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

有用な増級色深、強色増減を示す色素の組合せ及び強色増減を示す物質はリサーチ・デスクロージャ(Research Disclosure)!76巻/7643(1978年!2月発行)第23頁NのJ項に配収されている。

本発明の似光材料には親水性コロイド層にフィ

-55-

トロインダゾール損、トリアゾール類、ベンゾト リアソール類、ペンズイミダゾール類(特にニト ロー主たはハロゲン債機体);ヘテロ環メルカプ ト化合物類たとえばメルカプトチアゾール類、メ ルカプトペンゾチアゾール類、メルカプトペンズ イミダソール類、メルカプトチアジアソール類、 メルカプトテトラゾール類(特化ノーフエニルー **メーメルカプトテトラゾール 1、メルカプトピリ** ミジン類;カルポキシル茶やスルホン基などの水路 性器を有する上記のヘテロ環メルカプト化食物類; チオケト化合物たとえばオキサゾリンチオン;ア ザインデン類たとえばテトラアザインデン類(特 に4-ヒドロキシ隣換(1,3,3a,7)テト ラアサインデン類);ペンゼンチオスルホン酸類; ベンゼンスルフィン酸;などのようなカブリ防止 削または安定剤として知られた多くの化合物を加 えることができる。

本発明の感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフエノール誘導体、 沙食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含 ルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で、水形性染料を含有してよい。 このような染料にはオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアン染料が包含される。中でもオキソノール染料;ヘキオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。

本発明の写真似光材料の写真乳剤層には感ل上 昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、 例えばポリアルキレンオキンドまたはそのエーテ ル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテ ル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウ ム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミ ダゾール誘導体、3ーピラゾリドン類等を含んで もよい。

本発明に用いられる写真乳剤には、 感光材料の 製造工程、 保存中あるいは写真処理中のカブリを 防止、 あるいは写真性能を安定化させる目的で、 植々の化合物を含有させることができる。 すなわ ちアソール類たとえばベンソチアゾリウム以、 ニ

- 5 6 <del>-</del>

有してもよい。

本発明を用いて作られる膨光材料には銀水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでよい。 たとえば アリール基で値換されたベンゾトリアゾール化合物、 4ーチアゾリドン化合物、ベンゾフェノン化合物、 tep 酸エステル化合物、ブタジエン化合物、ベンソオキサゾール化合物、さらに紫外級吸収性のポリマーなどを用いることができる。これらの 紫外線吸収剤は上記親水性コロイド層中に固定されてもよい。

本発明に用いられるカラー現像液は、一般に、 発色現像主薬を含むアルカリ性水稻液から成る。 発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン規像剤、 例えばフエニレンジアミン類(例えば4 - アミノーN, Nージエチルアニリン、 3ーメチルー4ー アミノーN, Nージエチルアニリン、 4ーアミノ - NーエチルーNーβーヒドロキシエチルアニリン、 3ーメチルー4ーアミノーNーエチルーNー βーヒドロキジエチルアニリン、 3ーメチルー4ーアミノーNーエチルーNー 57. 現 6 8 買 5 行目の

「四-/」を

「錦/凶」

と補正する。

58 第69頁比較カプラーじの構造式を

と補正する。

(2) 図面を別紙のように補正する。

